

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-286167
(P2000-286167A)

(43)公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 G	9/058	H 0 1 G 9/00	3 0 1 A 5 H 0 1 4
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M 4/04	A 5 H 0 1 6
	4/28	4/28	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-86864

(22)出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 土岐 和幸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 5H014 AA02 AA04 BB01 BB06 BB08

CC01 CC04 EE01

5H016 AA03 AA05 BB02 BB06 BB08

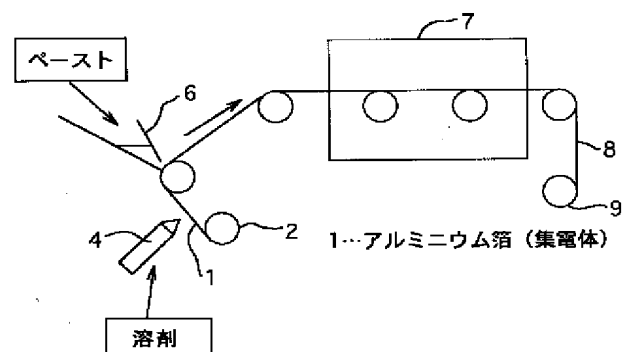
CC06 EE08 EE09

(54)【発明の名称】 電池・キャパシタ用電極の製造方法

(57)【要約】

【課題】集電体表面に凹凸を形成することによる活物質層の接合性向上の効果を効果的に発揮させる

【解決手段】表面に凹凸を有する集電体1の該凹凸のある表面に、活物質、結着剤及び溶媒を混合したペーストを塗布し、乾燥させることにより、集電体1と、集電体1の表面上に形成された活物質層とからなる電池・キャパシタ用電極8を製造する方法であって、上記溶媒と相溶性のある溶剤を集電体1の凹凸のある表面に塗布する第1工程と、上記溶剤が塗布された集電体1の表面に上記ペーストを塗布し、乾燥させる第2工程とを順に実施することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に凹凸を有する集電体の該凹凸のある表面に、活物質、結着剤及び溶媒を混合したペーストを塗布し、乾燥させることにより、集電体と、該集電体の表面上に形成された活物質層とからなる電池・キャパシタ用電極を製造する方法であって、上記溶媒と相溶性のある溶剤を上記集電体の凹凸のある表面に塗布する第1工程と、上記溶剤が塗布された上記集電体の表面に上記ペーストを塗布し、乾燥させる第2工程とを順に実施することを特徴とする電池・キャパシタ用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池・キャパシタ用電極の製造方法に関し、詳しくは集電体に対する活物質層の密着性を向上させる電池・キャパシタ用電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン二次電池等の蓄電池又は電気二重層キャパシタ（コンデンサ）は、一対の集電体と、相互に対向する各集電体の対向面にそれぞれ形成された一対の活物質層と、各活物質層間に配設されたセパレータとから基本セルが構成されており、各活物質層及びセパレータには電解液が含まれている。

【0003】電気二重層キャパシタは、マイクロコンピュータやICメモリー等のバックアップ用電源として、静電容量が比較的大きく、充放電サイクル特性や急速充電性にも優れたものとして、近年注目されている。これは、電極と電解液との界面で形成される電荷分離層としての電気二重層に電荷を蓄積することを原理とするもので、電解質イオンの液内移動とこの電解質イオンの電極表面に対する吸脱着とを伴って充放電が行われる。

【0004】このような蓄電池又は電気二重層キャパシタに用いられる電極は、基本的には、金属箔よりなる集電体と、この集電体の表面に形成された活物質層とから構成されている。例えば、キャパシタ用電極であれば、アルミニウム箔等の集電体と、この集電体の表面に形成され、分極性電極として機能する活物質層とから構成されており、活物質として、一般的に数千 m^2/g オーダーの高比表面積材料たる活性炭が用いられている。

【0005】そして、集電体表面に対する活物質層の形成は、活物質と、結着剤と、溶媒と、必要に応じて添加される黒鉛やカーボンブラック等の導電化材とを混合したペーストを集電体表面に塗布し、その後乾燥させることにより行われる。なお、結着剤としては、メチルセルロースやポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等が用いられ、溶媒としては水や有機溶剤が用いられる。

【0006】ここに、集電体表面と活物質層との接触面

積の増大により両者間の接合力を高めて、集電体表面からの活物質層の剥離を防止すべく、エッチング処理により集電体表面に3 μm 程度以下の凹凸を形成することが行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、集電体表面にペーストを直接塗布する上記従来方法によっては、集電体表面に対する活物質層の接合性を十分に向上させることが困難であった。すなわち、活物質層を形成するためのペーストには粘性があるため、集電体表面の凹凸（凹凸の凹部）内にペーストを十分に浸透させることが困難となり、その結果集電体表面と活物質層との接触面積の増大を十分に図ることができず、また凹凸内に空気を巻き込んだ状態で活物質層が形成されてしまう。したがって、集電体表面に凹凸を形成することによる接合性向上の効果を十分に発揮させることができなかった。

【0008】かかる問題を、ペーストにおける溶媒の配合割合を高めてペーストの粘度を低下させることにより解決しようと考えた場合、溶媒を多量に混合してかなり粘性を低くしないとペーストは凹部へ入り込まず、その場合は活物質層全体の強度が低下する。また、ペースト塗布後に乾燥させたとき、溶媒の蒸発による活物質層の縮み代が大きくなるため、活物質層に亀裂の発生やボアの生成などが起こりやすくなる。また、ペーストにおける活物質及び結着剤の配合割合が相対的に低くなるので、活物質不足によるキャパシタ容量の低下や結着剤不足による成膜性の低下の問題も起こりうる。

【0009】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、活物質層の亀裂やボアの発生等を抑えつつ、集電体表面に凹凸を形成することによる活物質層の接合性向上の効果を効果的に発揮させることのできる電池・キャパシタ用電極の製造方法を提供することを解決すべき技術課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の電池・キャパシタ用電極の製造方法は、表面に凹凸を有する集電体の該凹凸のある表面に、活物質、結着剤及び溶媒を混合したペーストを塗布し、乾燥させることにより、集電体と、該集電体の表面上に形成された活物質層とからなる電池・キャパシタ用電極を製造する方法であって、上記溶媒と相溶性のある溶剤を上記集電体の凹凸のある表面に塗布する第1工程と、上記溶剤が塗布された上記集電体の表面に上記ペーストを塗布し、乾燥させる第2工程とを順に実施することの特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の電池・キャパシタ用電極の製造方法では、ペースト中の溶媒と相溶性のある溶剤を集電体の凹凸のある表面に塗布した後、ペーストを塗布することにより、予め集電体表面に塗布された溶剤

を、その後に塗布されたペースト中の特に集電体表面付近にある溶媒と相溶させることができる。このため、集電体表面に塗布されたペーストの粘度を集電体との界面近傍でのみ低下させることができる。したがって、ペーストが集電体表面の凹凸の凹部に浸透し易くなり、乾燥後においては少なくとも結着剤が該凹部に十分に充填された状態で活物質層が形成される。

【0012】また、ペーストを塗布する前に溶剤を塗布することから、集電体表面の凹凸の凹部に該溶剤が浸透し該凹部を塞いだ状態でペーストを塗布することになり、集電体表面とペーストとの間に空気が巻き込まれることが無くなる。よって、凹凸の形成による集電体表面積の増大に応じて、集電体表面と活物質層との接触面積を確実に増大させて両者間での密着性を高めることができ、集電体表面に凹凸を形成することによる活物質層の接合性向上の効果を効果的に発揮させることが可能となる。

【0013】また、前述のとおり、ペーストにおける溶媒の配合割合を高めることにより、集電体表面に塗布する前のペースト粘度を低下させる場合は、活物質層の亀裂やボアの発生、キャパシタ容量及び成膜性の低下の問題が起こりうるが、本発明方法では、集電体表面に塗布する前のペーストは、塗工処理するのに必要最低限の溶媒を含んでいるだけである。このため、集電体表面に予め塗布する溶剤量を、凹凸内へのペーストの浸透性を確保するのに十分な程度に抑えれば、集電体表面に塗布された後のペースト膜全体における溶媒及び溶剤の配合割合を、上記塗布する前のペースト粘度を低下させる方法と比較して低くすることができる。したがって、乾燥時の縮み代も小さくなり、活物質層における亀裂及びボアの発生を抑えることができる。また、活物質及び結着剤の量も従来と同様に確保することができるので、活物質不足によるキャパシタ容量の低下や結着剤不足による成膜性の低下の問題も起こらない。

【0014】上記集電体としては、厚さ5～100 μ m程度の金属箔（アルミニウム箔、ニッケル箔、銅箔等）を用いることができる。集電体の形状は電池又は電気二重層キャパシタの形状に応じて帯状や方形状等とすることができ、またその大きさも容量等に応じて任意のものとすることができる。この集電体の表面には、集電体表面とこの集電体表面上に形成される活物質層との接合力等を高めるべく、エッチング処理等により凹凸が形成されている。この凹凸の大きさは3 μ m程度以下とすることができる。なお、凹凸は集電体の一面又は両面に形成される。

【0015】上記ペーストは、活物質、結着剤及び溶媒を混合してなる。活物質、結着剤及び溶媒の種類としては、本発明に係る電極を適用する電池又はキャパシタの種類や正・負の別等に応じて適宜選定可能である。例えば、本発明に係る電極をリチウムイオン二次電池に適用

する場合は、例えば、正極活物質としてLiCoO₂粉末等を、負極活物質として炭素材料（ピッチコックス）粉末等を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を、溶媒としてN-メチルピロリドンを採用することができる。また、本発明に係る電極を電気二重層キャパシタに適用する場合は、例えば、正又は負極の活物質として活性炭等を、結着剤としてメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリビニリデンフロライド（PVDF）等を、溶媒として水やN-メチルピロリドン等を採用することができる。ペースト中における各成分の配合割合は、ペースト全体を100wt%としたとき、活物質を15～25wt%程度、結着剤を1.5～3wt%程度、溶媒を72～83wt%程度とすることができる。

【0016】また、上記ペーストには、必要に応じて導電化材としてのカーボンブラックや黒鉛等を含ませることが可能である。この導電化材の配合割合は、ペースト全体を100wt%としたとき、1.5～3wt%程度とすることができる。上記ペーストを塗布する前に集電体表面に塗布する上記溶剤の種類としては、ペーストに含まれる溶媒と相溶性のあるものであれば特に限定されない。例えば、ペーストの溶媒が水溶性のものであれば水溶性の溶剤、すなわち水系溶剤（親水性溶剤）又は水溶性の有機溶剤とし、ペーストの溶媒が非水溶性のものであれば非水溶性の溶剤、すなわち非水溶性の有機系溶剤とすることができる。

【0017】ただし、本発明に用いられる溶剤として不可欠な機能は、ペーストに含まれる溶媒と相溶することにより該ペーストの粘度を低下させることである。この観点より、ペースト自体の粘度と同等以下の粘度を有する溶剤を用いる必要がある。また、効果的にペースト粘度を低下させるべく、できるだけ低粘性の溶剤を用いることが好ましい。

【0018】また、ペースト中の結着剤を溶解できる溶剤であれば、集電体表面に塗布された溶剤中に結着剤を溶解させることにより集電体表面の凹凸の凹部に積極的に、かつ、容易に結着剤を存在せしめることが可能となり、好ましい。上記溶剤の好適な具体例として、ペーストの溶媒が水であり、結着剤がメチルセルロースである場合、エタノール又はメタノールを挙げることができる。エタノール又はメタノールは水溶性の有機溶剤であり、ペーストの溶媒たる水と相溶性があり、またエタノールの粘度が $1.08 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{S}$ （25℃）、メタノールの粘度が $0.54 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{S}$ （25℃）であり、これらはいずれも結着剤たるメチルセルロースを溶解しうる。また、ペーストの溶媒が非水溶性のN-メチルピロリドンである場合は、溶剤としてN-メチルピロリドンに好適に用いることができる。

【0019】本発明方法では、まず上記溶剤を集電体の凹凸のある表面に塗布する第1工程を実施するが、この

ときの塗布方法としては特に限定されず、噴霧やディッピング等の方法を採用することができる。また、溶剤の塗布量（又は塗布厚さ）は適宜設定可能であるが、溶剤の塗布量が少なすぎれば、溶剤によるペースト粘度低下の効果を十分に発揮させることができず、一方多すぎれば、乾燥後に亀裂等の問題が発生する。

【0020】上記第1工程の実施後、溶剤が塗布された集電体の表面に上記ペーストを塗布し、乾燥させる第2工程を実施する。このときの塗布方法も特に限定されず、ドクターブレード法、スクリーン印刷等の方法を採用することができる。また、ペーストの塗布厚さは、適宜設定可能である。ここに、集電体表面に塗布された溶剤が乾燥することを抑えるべく、上記第1工程を実施した直後、すなわち集電体表面に溶剤を塗布した直後に、上記第2工程を実施してペーストを塗布することが好ましい。

【0021】ペーストの乾燥は、120～150℃程度に加熱することにより行うことができる。なお、本発明に係る電極は、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル-水素蓄電池やリチウムイオン二次電池等の蓄電池又は電気二重層キャパシタに用いることができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の電池・キャパシタ用電極の製造方法の具体的な実施例について、説明する。

（実施例）本実施例は、本発明の電池・キャパシタ用電極の製造方法を電気二重層キャパシタ用電極の製造に適用したものである。

【0023】図1に、本実施例方法を実施する様子を模式的に示すように、本実施例に係る製造装置は、集電体たるアルミニウム箔1を巻き出す巻き出しローラ2と、巻き出しローラ2から巻き出された集電体1の表面に溶剤3（図2参照）を噴霧する噴霧器4と、溶剤3が噴霧により塗布された集電体1の表面にペースト5（図3参照）を塗布するための塗布機6と、集電体1の表面に塗布された溶剤3及びペースト5を乾燥させるための乾燥炉7と、活物質層が形成された集電体1、すなわち製造された電極8を巻き取るための巻き取りローラ9とを備えている。なお、塗布機6としては、バーコーターを用いた。

【0024】上記集電体としてのアルミニウム箔1は、厚さ15 μ m、幅150mm、長さ500mの带状体である。このアルミニウム箔1の一表面には、図2及び図3に示すように、エッチング処理により凹凸1aが形成されている。この凹凸1aの大きさは3 μ m程度以下、詳細には一つの凹部（又は凸部）について、深さ（又は高さ）が平均で2～3 μ m程度、幅が平均で2～3 μ m程度である。

【0025】上記溶剤3としてはエタノールを用いた。上記ペースト5は、活物質としての活性炭粒子と、結着剤としてのメチルセルロースと、溶媒としての水と、導

電化材としてのカーボンブラック粒子とを混合してなる。なお、ペースト全体を100wt%としたとき、ペースト5中における各成分の配合割合は以下のとおりである。また、活性炭粒子の平均粒径は6 μ mであり、カーボンブラック粒子の平均粒径は0.3 μ mである。また、このペースト5の粘度は、約4Pa \cdot S（25℃）である。

【0026】

活性炭 : 18.5wt%

メチルセルロース : 2.3wt%

水 : 77wt%

カーボンブラック : 2.3wt%

本実施例方法では、巻き出しローラ2から巻き出されたアルミニウム箔1の凹凸1aのある表面に、30cm程度離れた噴霧器4からメタノール3を噴霧した。このときのメタノール3の噴霧量は、0.5～1.5g/minとした。これは以下の理由による。すなわち、30cm程度離れたところから、送り速度1m/minで、幅150mmのアルミニウム箔1へ噴霧する場合、3g/minの噴霧量では多すぎて、アルコールのしずくが発生してたれてしまう。一方、0.5g/min未満の噴霧では、直ぐに乾いてしまい、噴霧することによる効果が得られない。これに対し、噴霧量が0.5～1.5g/minであれば、アルミニウム箔1の表面がしっとりと濡れる程度となり適当な量となる。

【0027】そして、メタノール3が塗布された直後のアルミニウム箔1の表面に塗布機6によりペースト5を塗布した。このときのペースト5の塗布厚さは300 μ mとした。こうしてメタノール3及びペースト5が順に塗布されたアルミニウム箔1を乾燥炉7に導入し、140℃で60秒間、メタノール3及びペースト5を乾燥した。これにより、アルミニウム箔1の表面上に、活性炭粒子、カーボンブラック粒子及びメチルセルロースよりなる活物質層を形成して、本実施例に係る電極8を製造した。そして、製造された電極8を巻き取りローラ9で巻き取った。

【0028】（比較例1）溶剤たるメタノール3を塗布しないこと以外は、上記実施例と同様にして比較例1の電極を製造した。

（比較例2）溶剤たるメタノール3を塗布しないこと、及びペースト5における各成分の配合割合を以下のようにして塗布する前のペースト5全体の粘度を低下させたこと以外は、上記実施例と同様にして比較例2の電極を製造した。

【0029】

活性炭 : 13wt%

メチルセルロース : 1.5wt%

水 : 83wt%

カーボンブラック : 1.5wt%

なお、このペースト5の粘度は、2Pa \cdot S（25℃）

である。

【0030】（接合性の評価）上記実施例及び比較例1、2の電気二重層キャパシタ用電極について、アルミニウム箔1に対する活物質層の接合性をそれぞれ評価した。この評価は、乾燥が完了した電極に、幅18mmのテープ（セロハンテープ）を貼り、テープを剥がして、剥がす時の荷重を測定することにより行った。

【0031】それぞれ3回ずつ測定した結果を表1に示すように、実施例の電極では荷重が10Nであったのに対し、比較例1、2の電極では荷重が4N以下であった。これは、比較例1の電極では、活物質が凹部に十分に入り込まないために接合力が弱く、また比較例2の電極では、活物質層全体の強度が弱くなっているため、テープにより活物質層がむしり取られたためである。

【0032】

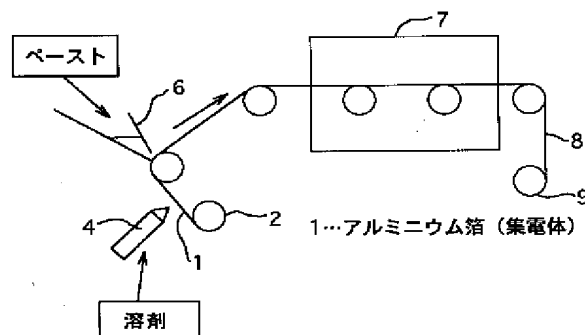
【表1】

	荷重 (N)		
	1回目	2回目	3回目
実施例	10	10	10
比較例1	4.0	4.0	3.4
比較例2	1.8	1.3	1.4

（乾燥後の亀裂等の評価）上記実施例及び比較例1、2の電気二重層キャパシタ用電極について、乾燥後の活物質層の亀裂等をそれぞれ評価した。

【0033】この評価は、目視チェックにより行った。その結果、実施例及び比較例1の電極では、塗布面全体に異常が無かったのに対し、比較例2の電極では、塗布する方向（アルミニウム箔1の送り方向）に対して直交

【図1】



する方向における塗布面の両端に盛り上がりが発生し、乾燥時の収縮により当該両端が浮き上がるように変形し、これを巻き取りローラ9に巻き取ると、引張力により亀裂が発生した。

【0034】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の電池・キャパシタ用電極の製造方法によれば、集電体表面に塗布されたペーストの粘度を集電体との界面近傍でのみ低下させることができ、また集電体表面とペーストとの間における空気巻き込みを無くすることができることから、凹凸の形成による集電体表面積の増大に応じて、集電体表面と活物質層との接触面積を確実に増大させて両者間での密着性を高めることができ、集電体表面に凹凸を形成することによる活物質層の接合性向上の効果を効果的に発揮させることが可能となる。

【0035】また、集電体表面に塗布する前のペーストは、塗工処理するのに必要最低限の溶媒を含んでいるだけであるため、乾燥時の縮み代も小さくなり、活物質層における亀裂及びボアの発生を抑えることができる。また、活物質及び結着剤の量も従来と同様に確保することができるので、活物質不足によるキャパシタ容量の低下や結着剤不足による成膜性の低下の問題も起こらない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施例の電池・キャパシタ用電極の製造方法を実施する様子を模式的に示す説明図である。

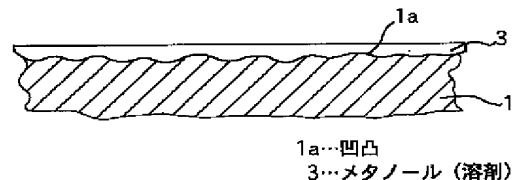
【図2】 本実施例に係り、集電体の表面に溶剤を塗布した状態を示す部分断面図である。

【図3】 本実施例に係り、集電体の表面にペーストを塗布した状態を示す部分断面図である。

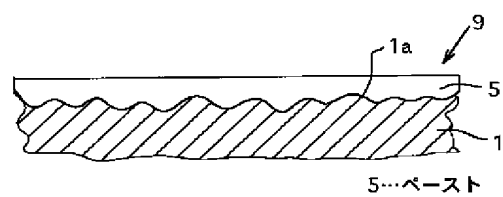
【符号の説明】

- | | |
|----------------|--------|
| 1…アルミニウム箔（集電体） | 1a…凹凸 |
| 3…メタノール（溶剤） | 5…ペースト |

【図2】



【図3】



PAT-NO: JP02000286167A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000286167 A
TITLE: MANUFACTURE OF
ELECTRODE FOR
BATTERY AND
CAPACITOR
PUBN-DATE: October 13, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKI, KAZUYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA MOTOR CORP	N/A

APPL-NO: JP11086864
APPL-DATE: March 29, 1999

INT-CL H01G009/058 ,
(IPC) : H01M004/04 , H01M004/28

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively exhibit improvement effects in the bondability of an active material by forming irregularities on the surface of a collector.

SOLUTION: A method of manufacturing an electrode 8 for batteries and capacitors consisting of a collector 1, having a surface provided with asperities and an active material layer formed on the surface provided with asperities of the collector 1 through the application of paste made by blending the active material, a binding agent and a solvent to the surface provided with irregularities of the collector 1 and drying the paste, comprises the steps of successively applying a solvent having compatibility with the solvent to the surface provided with irregularities of the collector 1, and applying and drying the paste.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO